

Poly formol resin composition and its formed body**Publication number:** CN1364827**Publication date:** 2002-08-21**Inventor:** SHUICHI KUTO (JP); MITSUHIRO HORIO (JP)**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP)**Classification:****- international:** C08L59/00; C08L59/02; C08L59/00; (IPC1-7): C08L59/02**- European:** C08L59/00; C08L59/02**Application number:** CN20011044008 20011226**Priority number(s):** JP20000396066 20001226**Also published as:**

US6930145 (B2)

US2002123570 (A)

DE10162903 (A1)

CN1193072C (C)

Report a data error he**Abstract not available for CN1364827****Abstract of corresponding document: US2002123570**

Polyoxymethylene resin composition comprising 40 to 99.5 parts by weight of polyoxymethylene resin (A) and 0.5 to 60 parts by weight of resin consisting of a polyamide elastomer (B) and an acid-modified olefinic resin (C) having an acid modification rate of 0.05 to 15 wt. %, a ratio of (B)/(c) being in a range of 10/90 to 90/10% by weight, has a much distinguished impact resistance and a good antistatic property, while maintaining the heat stability inherent to the polyoxymethylene resin, as compared with the conventional one, and is suitable for use in OA appliances, VTR appliances, music-image- information appliances, communication appliances, automobile interior and exterior furnishings and industrial sundries.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 59/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01144008.2

[43] 公开日 2002 年 8 月 21 日

[11] 公开号 CN 1364827A

[22] 申请日 2001.12.26 [21] 申请号 01144008.2

[30] 优先权

[32] 2000.12.26 [33] JP [31] 396066/2000

[71] 申请人 旭化成株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 工藤修一 堀尾光宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚甲醛树脂组合物及其成型体

[57] 摘要

由(A)聚甲醛树脂 40~99.5 重量份、(B)聚酰胺弹性体和(C)酸改性率为 0.05~15 重量%的酸改性烯烃系树脂组成的聚甲醛树脂组合物,其中,(B)/(C)=10/90~90/10 重量%, (B)与(C)的合计量为 0.5~60 重量份。这样的组合物保持了聚甲醛树脂原有的稳定性,又具有极好的耐冲击性,还具有良好的抗静电性,适合用于办公设备、VTR 机、音乐、影像、信息及通信设备、汽车内外装备部件及工业杂品。

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种聚甲醛树脂组合物, 其含有(A)聚甲醛树脂、(B)聚酰胺弹性体及(C)酸改性率为 0.05~15 重量%的酸改性烯烃系树脂, 相对于前述聚甲醛树脂组合物 100 重量份, (A)成分的量是 40~99.5 重量份, (B)成分与(C)成分的总量是 0.5~60 重量份, (B)成分/(C)成分的比例是 10/90~90/10 重量%的范围。

2. 权利要求 1 记载的聚甲醛树脂组合物, 其中, (A)成分是连续相, (B)成分与(C)成分是球形或球重叠形状的分散相, 分散相的粒径是 0.01~20 μm 。

3. 权利要求 1 或 2 记载的聚甲醛树脂组合物, 其中, 相对于聚甲醛树脂组合物 100 重量份, 还含有(D)润滑剂 0.1~10 重量份和/或(E)无机填料 0.1~150 重量份。

4. 一种成型体, 其由权利要求 1~3 的任一项记载的聚甲醛树脂组合物成型而制得。

5. 一种部件, 其是从权利要求 1~3 的任一项记载的聚甲醛树脂组合物经成型、切削或成型与切削加工制得的机械部件、外壳树脂部件、底盘、托架及侧板中选出的至少一种。

6. 权利要求 5 记载的部件, 其中的机械部件是从齿轮、凸轮、滑块、操纵杆、臂、离合器、接头、轴、轴承、锁芯、锁盖中选出的至少一种部件。

7. 权利要求 5 或 6 记载的部件, 其用于办公自动化设备。

8. 权利要求 5 或 6 记载的部件, 其用于视频设备。

9. 权利要求 5 或 6 记载的部件, 其用于音乐、影像或信息设备。

10. 权利要求 5 或 6 记载的部件, 其用于通讯设备。

11. 权利要求 5 或 6 记载的部件, 其用于汽车内外装备部件。

12. 权利要求 5 或 6 记载的部件, 其用于工业杂品。

聚甲醛树脂组合物及其成型体

技术领域

本发明涉及聚甲醛树脂组合物。由本发明的聚甲醛树脂组合物构成的成型体适合用作精密机械、家电和办公自动化设备、汽车、工业材料及杂品等中的部件。

发明背景

聚甲醛树脂作为具有综合机械性能和优异抗磨性的工程树脂广泛用于各种机械部件以及办公设备等方面。但，聚甲醛树脂耐冲击性不够好。为此，探索在聚甲醛树脂中加入弹性体成分形成掺混的树脂组合物。例如，美国专利 US-A-4804716 号和 4978725 号中揭示了在聚甲醛树脂中掺混聚氨酯树脂的技术，美国专利 US-A-4277577 中揭示了聚甲醛树脂中掺混烯烃系弹性体和聚氨酯的技术，美国专利 US-A-4665126 中揭示了在聚缩醛树脂中掺混多层共聚体与热塑性聚氨酯的技术，EP-A-290761 号中揭示了在聚甲醛树脂中掺混热塑性聚氨酯和聚醚嵌段共聚聚酰胺的技术，特开平 8-183115 号公报揭示了聚缩醛中掺混聚环氧化合物的技术。

这些技术中处于实用水平的虽然是聚甲醛中添加聚氨酯的技术，但聚氨酯树脂存在①价格高、②可滑动性差、③成型体的熔接部分强度低等问题。

另外，也有在聚甲醛树脂中掺混本发明所使用聚酰胺弹性体的方法，例如，JP-A-59-191752 号公报揭示了聚缩醛树脂中掺混聚醚酯酰胺的抗静电性好的树脂组合物，JP-A-63-110245 号公报揭示了聚缩醛树脂与聚醚酯酰胺组成的耐冲击性和抗静电性好的树脂组合物，US-A-5043399 号中揭示了聚缩醛树脂与聚醚酯酰胺组成的耐冲击性和抗静电性好的树脂组合物，JP-A-4-168145 号公报揭示了聚缩醛树脂与聚醚酯酰胺及润滑剂组成的机械性能、抗静电性能及摩擦损耗性好的

树脂组合物，特开平 4-370156 号公报揭示了含聚缩醛树脂的热塑性树脂与，由聚醚酰胺、聚醚酯酰胺、聚酯酰胺中选出的聚酰胺弹性体与 1,2-环氧烷接枝聚合而成的改性聚酰胺弹性体所组成的抗静电性能和耐冲击性好的树脂组合物。

可是，这些组合物在耐冲击性方面与前述掺混聚氨酯的树脂组合物相比有大幅度降低，而且摩擦损耗性也未达到令人满意的水平。

又，作为使用本发明用的酸改性烯烃系树脂的技术，US-A-4556690 公开了聚缩醛树脂与酸改性 α -烯烃共聚物组成的树脂组合物。然而，由于聚缩醛不耐酸，在高温、高剪切作用下进行混炼时，有时产生聚缩醛树脂的分解，与上述聚甲醛树脂掺混聚氨酯的树脂组合物比较，所得组合物的耐冲击性大幅度地降低。

此外，作为使用聚酰胺弹性体和酸改性烯烃系共聚物的技术，US-A-5652326 揭示了聚烯烃系树脂、聚醚酯酰胺、聚酯树脂和/或聚缩醛树脂及改性低分子聚烯烃组成的树脂组合物。然而，这里记载的树脂组合物基本上是使其他的成分分散在聚烯烃系树脂中，聚缩醛树脂的添加目的是有助于聚醚酯酰胺向树脂表面渗出。

发明内容

本发明人为了改进聚甲醛树脂的耐冲击性，对聚甲醛树脂中掺混的耐冲击改性材料进行研究，结果发现含 (A) 聚甲醛树脂、(B) 聚酰胺弹性体及 (C) 具有特定的酸改性率的酸改性烯烃系树脂、(B)/(C) 的比例在特定的范围的树脂组合物，不损坏聚甲醛树脂的热稳定性，具有与聚甲醛树脂中掺混聚氨酯的树脂组合物同等或更好的优异耐冲击性，还可以解决聚甲醛树脂中掺混聚氨酯的树脂组合物的问题，即可滑动性和熔接强度，从而完成了本发明。

即，本发明涉及以下 1~12 的发明。

1. 前述聚甲醛树脂组合物，其含 (A) 聚甲醛树脂、(B) 聚酰胺弹性体及 (C) 酸改性率为 0.05~15 重量%的酸改性烯烃系树脂，相对于 100 重量份聚甲醛树脂组合物，(A) 成分的量 为 40~99.5 重量份，(B) 成分与 (C) 成分的合计量为 0.5~60 重量份，(B) 成分/(C) 成分的比例为

10/90~90/10 重量%的范围。

2. 前述 1 记载的聚甲醛树脂组合物，其中，(A)成分是连续相，(B)成分和(C)成分是球状或球重叠形状的分散相，分散相的粒径为 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

3. 前述 1 或 2 记载的聚甲醛树脂组合物，其中，相对于 100 重量份聚甲醛树脂组合物，还含有(D)润滑剂 $0.1 \sim 10$ 重量份和/或(E)无机填料 $0.1 \sim 150$ 重量份。

4. 将前述 1~3 的任一项记载的聚甲醛树脂组合物成型后得到的成型体。

5. 将前述 1~3 的任一项记载的聚甲醛树脂组合物成型、切削或成型与切削加工制得的机械部件、外壳(outsect chassis)树脂部件、底盘、托架及侧板中选出的至少一种部件。

6. 前述 5 记载的部件，其中，机械部件是齿轮、凸轮、滑块、操纵杆、臂、离合器、接头、轴、轴承、锁芯、锁盖中选出的至少一种部件。

7. 办公设备使用的前述 5 或 6 记载的部件。

8. 视频设备使用的前述 5 或 6 记载的部件。

9. 音乐、影像或信息设备使用的前述 5 或 6 记载的部件。

10. 通讯设备使用的 5 或 6 记载的部件。

11. 汽车内外装备部件使用的 5 或 6 项记载的部件。

12. 工业杂品使用的 5 或 6 项记载的部件。

作为本发明用的(A)聚甲醛树脂可用甲醛或其三聚物即三噁烷或四聚物即四噁烷等的环状低聚物进行聚合，再用醚、酯基将聚合物的两端进行封端的均聚物；使甲醛或其三聚物即三噁烷或四聚物即四噁烷与环氧乙烷、环氧丙烷、1,3-二氧戊环、乙二醇的缩甲醛、二乙二醇的缩甲醛等共聚而得的，相对于氧亚甲基含有 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 的氧亚烷基单元 $0.1 \sim 20\text{mol}\%$ 的氧亚甲基共聚物，或还含有支链状分子链的聚合物；含有氧亚甲基单元组成的链节 50 重量%以上和不同种类链节 50 重量%以下的氧亚甲基嵌段聚合物等。作为氧亚甲基嵌段聚合物理想的是 US-A-4377667 揭示的聚亚烷基二醇与聚甲醛均聚物的嵌段聚合

物，WO 01/09213 公开的氢化聚丁二烯与甲醛共聚物的嵌段聚合物。

另外，上述的聚甲醛树脂，可根据使用目的区分。从可滑动性和刚性的观点考虑，最好使用甲醛均聚物或共聚单体量少的甲醛共聚物，从热稳定性和耐冲击性的观点考虑，最好使用共聚单体量多的甲醛共聚物或氢化聚丁二烯与甲醛共聚物的嵌段聚合物。

另外，本发明用的聚甲醛树脂的熔体指数 MI (用 ASTM-D 1238-57T 条件测定) 较好是 0.5g/10 分 ~ 100g/10 分，最好是 1.0g/10 分 ~ 80g/10 分。低于 0.5g/10 分时，有时成型加工困难，大于 100g/10 分时，有时耐久性不够好。

本发明的聚甲醛树脂中可以添加聚甲醛树脂使用的稳定剂，例·热稳定剂，耐候(光)稳定剂，可以单独添加，也可组合添加。

作为热稳定剂，合适的是抗氧化剂、甲醛或甲酸的捕捉剂与这些并用。

作为抗氧化剂，理想的是受阻酚系抗氧化剂，例如可列举三乙二醇-双-(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯)、四-(亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷等。

作为甲醛、甲酸的捕捉剂，可列举(a)含甲醛反应性氮的化合物及聚合物，(b)碱金属或碱土类金属的氢氧化物、无机酸盐、羧酸盐或醇盐等。

例如，作为(1)可列举双氰胺、三聚氰胺、三聚氰胺-甲醛缩聚物、聚酰胺树脂、聚-β-丙氨酸及聚丙烯酰胺等。

作为(2)碱金属或碱土类金属的氢氧化物、无机酸盐、羧酸盐可列举例如钠、钾、镁、钙或钡等的氢氧化物、上述金属的碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、羧酸盐。具体地讲最好是钙盐，可列举氢氧化钙、无水碳酸钙、磷酸钙、硅酸钙、硼酸钙及羧酸钙盐(硬脂酸钙、肉豆蔻酸钙等)。

作为耐候(光)稳定剂，理想的是(a)苯并三唑系物质、(b)N, N'-二苯基乙二酰胺系物质和(c)受阻胺系物质。这些可以单独使用，也可以两种以上组合使用。其中，最好是苯并三唑系物质，或 N, N'-二苯基

乙二酰胺系物质的至少一种与受阻胺系物质组合。

作为本发明用的(B)聚酰胺弹性体,可列举聚醚酯酰胺与聚醚酰胺等。

所谓聚醚酯酰胺是两末端具有羧基的聚酰胺与聚醚或双酚类的环氧烷加成物构成的嵌段共聚物。

作为两末端具有羧基的聚酰胺,可列举(1)内酰胺的开环聚合物、(2)氨基酸的缩聚物、或(3)二元羧酸与二元胺的缩聚物等。而,作为聚醚可列举以 $C_2 \sim C_4$ 的开环的环氧烷为构成单元的聚环氧烷。

聚酰胺的数均分子量较好是300~15000,最好是500~5000。而,聚醚或双酚类的环氧烷加成物聚醚嵌段单元的分子量较好是200~8000,最好是500~3000。

有关这样的聚醚酯酰胺的生产方法,前述的JP-A-59-191752号、US-A-5652326号等已揭示。而,聚醚酯酰胺可采用US-A-4230838、4332920、4207410、4207410、4345064、4429081等详细介绍的方法生产。

聚醚酰胺可采用使(1)聚酰胺形成单体、(2)具有氨基端基和/或羧基端基的聚醚、(3)(2)的端基实质上是等量的脂肪族、脂环族及芳香族二羧酸和/或二胺缩聚的方法生产。这样的聚醚酰胺可用前述的JP-A-4-168145等记载的方法制得。

这样制得的聚酰胺弹性体的分子量没有特殊的限制,一般为1000~50000,最好是10000~40000。再者,聚酰胺弹性体的内酰胺成分或聚酰胺成分与聚醚成分的构成比是内酰胺成分或聚酰胺成分:聚醚成分=15~90重量%:85~10重量%,最好是内酰胺成分或聚酰胺成分:聚醚成分=20~80重量%:80~20重量%。聚酰胺成分低于15%时,有时与酸改性烯烃系树脂的结合不充分,聚醚嵌段低于10重量%时,有时与聚甲醛树脂的界面粘接强度降低。另外,上述聚醚酯酰胺、聚醚酰胺当然可以两种以上并用。

本发明用的(C)酸改性烯烃系树脂是将乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、壬烯-1、癸烯-1、

十一碳烯-1、十二碳烯-1 等的 α -烯烃的均聚物、或前述 α -烯烃与可同这样的 α -烯烃共聚的单体的共聚物(无规共聚物、嵌段共聚物或接枝聚合物)等, 用 α, β -不饱和羧酸(丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、降冰片烯二羧酸等)和/或其酸酐(根据需要, 并用过氧化物)进行改性的树脂。另外, 酸改性烯烃系树脂也可以是各种的烯烃类与酸酐进行共聚得到的树脂。

作为可与前述 α -烯烃共聚的单体, 可列举共轭二烯烃成分(丁二烯、异戊二烯、间戊二烯等)、非共轭二烯烃(1, 4-己二烯、环戊二烯、5-乙叉降冰片烯、2, 5-降冰片二烯等)、(甲基)丙烯酸或其酯衍生物(甲基丙烯酸甲酯等)、(甲基)丙烯腈、芳香族乙烯基单体(苯乙烯、-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对叔丁基苯乙烯等)、乙烯基醚(乙烯基甲醚等)、乙烯基酯(醋酸乙烯酯等)等。

这里, 酸改性烯烃系树脂的酸改性率, 可用热二甲苯溶解树脂试样, 以酚酞为指示剂, 用甲醇钠进行滴定求得。本发明用的酸改性烯烃系树脂中的酸改性率为 0.05~15 重量%, 最好是 0.1~10 重量%。

酸改性率低于 0.05 重量%时, 由于与(B)成分中聚酰胺的结合不充分, 很难控制分散粒径, 耐冲击性降低。而, 酸改性率大于 15 重量%时, 由于残存的未反应酸基增多, 故热稳定性降低。

酸改性烯烃系树脂的分子量, 最好重均分子量在 5000~500000 的范围。

再者, 作为酸改性烯烃系树脂, 也可以并用 2 种以上的树脂组成、分子量及酸改性率不同的树脂, 还可以在未改性的烯烃系树脂中混合酸改性烯烃系树脂使用。

本发明中, 相对于 100 重量份聚甲醛树脂组合物, 最好使(A)成分的量 40~99.5 重量份、更好是 45~99.0 重量份。而, 相对于 100 重量份聚甲醛树脂组合物, (B)成分与(C)成分的合计量较好是 0.5~60 重量份, 更好是 1~55 重量份。对 100 重量份聚甲醛树脂组合物, 当(A)成分的量低于 40 重量份时, 由于破坏外观而不好, 而, 相对于 100 重量份聚甲醛树脂组合物, 当(A)成分的量大于 99.5 重量份时,

由于耐冲击性、可滑动性的改善效果小而不好。

此外，本发明中，(B)聚酰胺弹性体与(C)酸改性烯烃系树脂的比例，即(B)成分/(C)成分为 10/90 ~ 90/10 重量%的范围，较好是 15/85 ~ 85/15 重量%的范围，更好是 20/80 ~ 80/20 重量%的范围。(B)低于 10%时，由于酸改性烯烃系树脂的酸成分会在挤出时分解聚甲醛树脂，与聚甲醛树脂的相容性变差，而不能使分散相的粒径保持在后述的理想范围内。(C)低于 10%时，耐冲击性降低。

再者，(B)聚醚酯酰胺与(C)酸改性烯烃系树脂中的酰胺基与酸基的比例，相对于 100 mol 的酰胺基，酸基较好是 0.1 ~ 50mol 的范围，更好是 0.5 ~ 40mol 的范围。酸基大于 50mol 时，由于残存的酸基，在挤出加工时有可能会分解聚甲醛树脂，酸基低于 0.1mol%时，很难控制后述的分散相的粒径，有时耐冲击性的改善效果不够好。

本发明的树脂组合物，理想的是(A)聚甲醛树脂是连续相，(B)聚醚酯酰胺与(C)酸改性烯烃系树脂组成的成分呈球状或球重叠形状的分散相。又，分散相的粒径较好是 0.01 ~ 20 μm 以下的范围，更好是 0.05 ~ 15 μm 的范围，最好是 0.1 ~ 10 μm 的范围。分散相的粒径大于 20 μm 时，有时耐冲击性降低，同时表面外观变差。

再者，作为本发明的(B)聚酰胺弹性体及(C)酸改性烯烃系树脂向(A)聚甲醛树脂中的添加方法，没有特殊的限制。可列举，将(B)聚酰胺弹性体和(C)酸改性烯烃系树脂分别单独地添加到(A)聚甲醛树脂中的方法，或者，预先将(B)聚酰胺弹性体和(C)酸改性烯烃系树脂混炼后进行添加的方法等。

本发明中，在上述聚甲醛树脂组合物中还可添加(D)润滑剂。作为这样的润滑剂，可列举例如，硅酮化合物、醇、脂肪酸、醇与脂肪酸的酯、醇与二羧酸的酯、聚氧亚烷基二醇及平均聚合度为 10 ~ 500 的烯烃化合物等。

作为硅酮化合物最好是硅橡胶与聚烯烃系树脂接枝反应的树脂、或硅橡胶。

作为醇及脂肪酸，可列举公知的化合物，没有特殊限制。

醇与脂肪酸的酯没有特殊限制，其中，较好是 C_{12} 以上的脂肪酸与醇的酯，更好是 C_{12} 以上的脂肪酸与 C_{10} 以上醇的酯，最好是 $C_{12} \sim C_{30}$ 的脂肪酸与 $C_{10} \sim C_{30}$ 醇的酯。

有关醇与二羧酸的酯也没特殊限制，最好是 C_{10} 以上的醇与二羧酸的酯。

作为聚氧亚烷基二醇化合物，最好是(1)亚烷基二醇为单体的缩聚物、(2) (1)与脂肪族醇的醚化合物，或(3) (1)与高级脂肪酸的酯化合物。

作为平均聚合度为 $10 \sim 500$ 的烯烃化合物，可列举烯烃系单体、二烯烃系单体聚合或共聚合得到的化合物。烯烃化合物当用二烯烃²单体聚合得到的化合物时，从热稳定性提高的观点考虑，最好使用惯用的加氢法使碳-碳不饱和键变得极少的烯烃化合物。

再者，构成烯烃化合物的烯烃单元的平均聚合度较好是 $10 \sim 500$ ，更好是 $15 \sim 300$ ，再好是 $15 \sim 100$ 。平均聚合度小于 10 时，长期的可滑动性降低，同时存在成为污染模具原因的可能性。而，平均聚合度大于 500 时，有时初期的润滑特性大大降低。

在本发明的树脂组合物中添加润滑剂时，相对于 100 重量份由(A)成分、(B)成分及(C)成分组成的聚甲醛树脂组合物，润滑剂的量较好为 $0.1 \sim 10$ 重量份，更好是 $0.2 \sim 7$ 重量份，再好是 $0.2 \sim 5$ 重量份。添加量低于 0.1 重量份时，可滑动性的改善效果不充分，添加超过 10 重量份时，由于磨耗量增加且剥离性恶化而不好。

本发明中，也可在上述聚甲醛树脂组合物中再添加(E)无机填料。作为无机填料可用纤维状、粒子状、板状及中空状的无机填料。由于这些填料的种类及粒径等取决于各种填料的使用目的，故没有特殊限制，但可从其使用目的区分成以下几种情况。

(1) 成型体表面外观与可滑动性的赋予

从赋予成型体优异表面外观和可滑动性的观点来看，无机填料的粒径优选体积平均粒径为 $100 \mu m$ 以下的，更好是 $50 \mu m$ 以下，最好是 $30 \mu m$ 以下。作为按该目的使用的无机填料，理想的是钛酸钾晶须、

硅灰石(针状、粒状)、碳酸钙、滑石、石墨、霞石、羟基磷灰石、氧化硅、炭黑、陶土,最好是钛酸钾晶须、硅灰石(针状、粒状)、碳酸钙、滑石、炭黑。

(2) 刚性的赋予

从赋予成型体高度刚性的观点来看,使用玻璃纤维、玻璃片、碳纤维、云母等。

(3) 导电性的赋予

从赋予成型体导电性的观点来看,用炭黑、导电性炭黑、纳米炭管、碳纤维等。

再者,无机填料经表面处理的、或不经表面处理的任一种均可使用,但从成型体表面的平滑性、机械性能方面看,有时最好是经表面处理的无机填料。

在本发明的树脂组合物中添加无机填料时,相对于 100 重量份(A)、(B)及(C)成分组成的树脂,无机填料的量较好是 0.5~150 重量份,更好是 1~100 重量份。低于 0.5 重量份时,填料的补强效果不充分,超过 150 重量份时,由于表面外观的恶化且成型加工性和耐冲击性降低而不好。

再者,在本发明的聚甲醛树脂组合物中,可按照各种用途,在不损本发明目的的范围内,使用聚甲醛树脂传统使用的各种添加剂,例如,除本发明记载以外的润滑剂、耐冲击性改良剂、其他树脂、结晶成核剂、脱模剂、染料、颜料等。

本发明的树脂组合物可用一般使用的熔融混炼机生产。作为熔融混炼机,可列举例如,捏合机、辊碾机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、多螺杆挤出机等。熔融混炼时的加工温度最好为 180~240℃,为了保证所得成型体的质量和保持作业环境,最好在熔融混炼中采用惰性气体置换或用一段及多段排气式的排气方法。

本发明的成型体可通过采用注射成型法、热流道注射成型法、金属嵌件上注塑法、嵌件模塑法、中空注射成型法、模具的高频加热注射成型法、压缩成型法、吹胀成型法、吹塑成型法、挤出成型法将本

发明的树脂组合物进行成型，或将本发明的树脂组合物的挤出成型体进行切削加工等的方法制得。

本发明的成型体适合用于以下的用途。

齿轮、凸轮、滑块、操纵杆、臂、离合器、毡式离合器、空转齿轮、滑轮、滚筒、滚子、锁芯(key stem)、锁盖(key top)、开闭器、卷轴、轴、接头、杆、轴承及导向装置等所代表的机械部件；

金属嵌件上注塑的树脂部件、嵌件模塑的树脂部件；

底盘、托架、侧板、打印机及复印机所代表的办公自动化设备用部件；
磁带录象机、视频电视、数字摄象机、照相机及数字照相机所代表的照相机或视频设备用部件；

盒式放音机、DAT、LD(激光唱片)、MD(袖珍光盘)、CD(压密盘)[包括 CD-ROM(只读存储)、CD-R(可记录)、CD-RW(可重写)]、DVD(数字视频光盘)[包括 DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM(随机存储)、DVD-Audio]、其它光盘驱动器、MFD、MO、导航系统及便携式个人计算机所代表的音乐、影像或信息设备、移动电话及传真所代表的通讯设备用部件；

电器用部件、电子设备用部件；

作为汽车用的部件有，汽油罐、燃料泵模件、阀类、汽油罐法兰等代表的燃料相关部件、车门栓、车门把手、窗滑动刮板、扬声器架等代表的车门相关部件、安全带用滑动环、压式钮扣、贯穿锚钉、柄脚等代表的安全带相关部件、组合开关、开关类及夹子类的部件；

机械铅笔笔尖和用于推进或回缩机械铅笔笔芯的机械部件；

水池及排水口、排水栓开关机械部件；

自动售货机的开关部分锁机构及商品排出机械部件；

衣料用的软线固定器、校准器及钮扣；

洒水用的喷嘴及洒水软管连接件；

楼梯扶手及地板托架建筑用品；

一次性照相机、玩具、钮扣、拉链、输送带、皮带扣、运动用品、自动售货机、家具、乐器及住宅设备仪器所代表的工业部件。

如上述，本发明的组合物，与传统的组合物相比，不仅保持了聚甲醛树脂的热稳定性，而且具有极好的耐冲击性，还由于具有抗静电性能，这样的树脂组合物，特别适合用作办公自动化设备、VTR机、音乐·影像·信息设备、通讯设备、汽车内外装备（furnishing）部件及工业杂品。

最佳实例描述

以下，用实施例具体地说明本发明。首先把实施例及比较例中使用成分的内容和评价方法介绍如下。

使用成分的内容

(A) 聚甲醛树脂

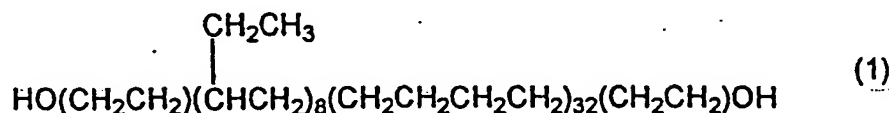
a-1; 作为共聚成分含有 1,3-二氧戊环 1.3mol% 的弯曲弹性模量为 2600MPa、熔体指数为 3.0g/10 分 (ASTM D-1238-57T) 的聚甲醛共聚物

a-2; 含 1,3-二氧戊环 0.5mol% 作为共聚成分的弯曲弹性模量为 2900MPa、熔体指数为 3.0g/10 分 (ASTM D-1238-57T) 的聚甲醛共聚物

a-3; 含 1,3-二氧戊环 2.5mol% 作为共聚成分的弯曲弹性模量为 2450MPa、熔体指数为 3.0g/10 分 (ASTM D-1238-57T) 的聚甲醛共聚物

a-4; 按以下方法制得的聚甲醛共聚物

将含水和甲酸合计为 4ppm 的三噁烷和 1,3-二氧戊环 (环状缩甲醛) 分别按 40mol/hr、1mol/hr 的速度同时供给聚合釜，再将聚合催化剂—溶于环己烷中的三氯化硼二正丁基醚络合物，按相对于 1mol 三聚甲醛为 1×10^{-5} mol 的量，另外将链转移剂—以下式 (1) 所示的两端羟基基氢化聚丁二烯 ($M_n=2330$)，按相对于 1mol 三聚甲醛为 1×10^{-3} mol 的量，连续进料进行聚合。



将聚合釜排出的聚合物加到三乙胺 1%水溶液中，使聚合催化剂完全失活后，将聚合物过滤、洗净，相对于过滤洗净后的粗聚甲醛共聚物 1 重量份，添加季铵化合物，即三乙基(2-羟基乙基)铵甲酸盐，使得换算成氮的量为 20 重量 ppm，均匀混合后在 120℃ 干燥。

然后，相对于 100 重量份干燥后的粗聚甲醛共聚物，添加 0.3 重量份抗氧剂三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]，供给排气式双螺杆挤出机。根据需要在挤出机中熔融的甲醛共聚物中添加水和/或三乙胺，在挤出机的设定温度 200℃、停留时间 5 分钟下，进行不稳定端基部分的分解。不稳定端基部分被分解的聚甲醛共聚物在 -600mmHg 的条件下减压脱气，从挤出机模口部分成条状挤出，用刀具切成粒料。所得的聚甲醛共聚物熔体指数是 3.5g/10 分 (ASTM D-1238-57T)。

a-5; 含 1,3-二氧戊环 0.5mol% 作为共聚成分的弯曲弹性模量为 2900MPa、熔体指数 9.0g/10 分 (ASTM D-1238-57T) 的聚甲醛共聚物

(B) 聚酰胺弹性体

b-1; 在 3 升的不锈钢高压釜中，加入 ϵ -己内酰胺 105 重量份、己二酸 17.1 重量份、抗氧剂 (Irganox 1010, 汽巴精细化学品公司制) 0.3 重量份及水 6 重量份，氮气置换后，在 220℃ 加压密闭加热搅拌 4 小时，得到两末端具有羧基的聚酰胺低聚物 117 份。然后加数均分子量为 2000 的双酚 A 环氧乙烷加成物 225 重量份及醋酸锆 0.5 重量份，在 245℃、1mmHg 以下的减压条件下聚合 5 小时，得粘稠的聚合物。将该聚合物以条状置于皮带上，造粒，得聚醚酯酰胺。所得聚醚酯酰胺的相对粘度为 2.2 (0.5 重量%，间甲酚溶液，25℃)，用 NMR 测得共聚组成如下：

己内酰胺的残基	28.3 重量份
双酚 A 环氧乙烷加成物的残基	67.2 重量份
己二酸的残基	4.5 重量份

b-2; 在 3 升的不锈钢高压釜中，按比例加入己内酰胺 500 重量份、聚乙二醇 450 重量份、己二酸 66 重量份及抗氧剂 (Irganox 1098, 汽

巴精细化学品公司制)5重量份,在氮气氛下,260℃加热搅拌1小时,成均匀透明溶液后,添加三氧化锡催化剂1.0份。然后开始减压,经1小时达到1mmHg以下后,反应3小时。将所得粘稠的聚合物以条状置于皮带上,造粒,得聚醚酯酰胺。所得聚醚酯酰胺的相对粘度为2.0(0.5重量%,间甲酚溶液,25℃),NMR测得共聚组成如下:

己内酰胺的残基	50.0重量份
聚乙二醇的残基	44.2重量份
己二酸的残基	5.8重量份

b-3; 约50重量%的聚酰胺12与约50重量%的聚四氢呋喃组成的聚醚酯酰胺嵌段共聚物(Daicel-Huels公司制Diamide E 40)

b-4; 约60重量%的聚酰胺12与约40重量%的聚四氢呋喃组成的聚醚酯酰胺嵌段共聚物(Daicel-Huels公司制Diamide E 47)

b-5; 将己内酰胺50重量份、数均分子量2000的聚丙二醇二胺及与其大致等量的二聚酸合计50重量份加到高压釜中,氮气置换后,在240℃加热3小时后,用1小时达到270℃再加热3小时完成缩聚。将所得粘稠的聚合物以条状置于皮带上,造粒,得聚醚酯酰胺。所得聚醚酯酰胺的相对粘度1.8(0.5重量%,间甲酚溶液,25℃),NMR测得共聚物组成如下:

己内酰胺的残基	51.0重量份
聚乙二醇的残基	49.0重量份

b-6; Miractolane P22M(日本聚氨酯公司制聚氨酯树脂)

(C) 酸改性烯烃系树脂

c-1; 马来酸改性率0.5重量%、熔体指数2.5g/10分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-2; 马来酸改性率1.0重量%、熔体指数3.0g/10分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-3; 马来酸改性率1.5重量%、熔体指数3.0g/10分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-4; 马来酸改性率1.5重量%、熔体指数5.0g/10分(ASTM D-

1238-57 T)的马来酸改性乙烯丁烯共聚物

c-5; 用马来酸酐对苯乙烯/丁二烯=20/80 重量%的 Tuftec H 1052(旭化成公司制)进行改性得到的、马来酸改性率 1.0 重量%、熔体指数 0.4g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性氯化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物

c-6; 熔体指数 2.5g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的线性低密度聚乙烯

c-7; 马来酸改性率 0.05 重量%、熔体指数 2.5g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-8; 马来酸改性率 0.1 重量%、熔体指数 2.5g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-9; 马来酸改性率 3.0 重量%、熔体指数 3.2g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-10; 马来酸改性率 4.0 重量%、熔体指数 3.7g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

c-11; 马来酸改性率 5.0 重量%、熔体指数 4.0g/10 分(ASTM D-1238-57 T)的马来酸改性线性低密度聚乙烯

(D) 润滑剂

d-1; 十四烷酸十六烷酯

d-2; 聚乙二醇(分子量 2000)

d-3; 平均聚合度 5000 的聚二甲基硅氧烷

(E) 无机填料

e-1; 用激光式粒径测定装置测定的体积平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 、长径比为 3 的粒状硅灰石

e-2; Ketchen black EC(Lion-Aquezo K. K. 制导电性炭黑)

[评价方法]

(1) 分散相的形状与粒径

将下述(4)的物性测定所使用的成型体的中心部沿流动方向切削成直角,制得试验片。用透射电子显微镜观察试验片内分散相的形状,

同时求出粒径。再者，把所观察到的分散相的形状分成以下三类。

I：球状

II：球重叠状

III：棒状

(2) 热稳定性

将实施例及比较例所得的粒料在 100℃ 干燥 3 小时后，在料筒温度设定为 215℃ 的 1 盎司成型机(东洋机械金属公司制 TI-30G)中停留后，在模具温度 70℃、冷却时间 15 秒的条件下成型为厚 3mm 的平板，测定成型体表面直到出现银色的停留时间。

(3) 体积电阻率

将实施例及比较例所得的粒料在 80℃ 干燥 3 小时后，用料筒温度设定为 200℃ 的 5 盎司成型机(东芝机械公司制 IS-100E)，在模具温度 70℃、冷却时间 30 秒的条件下，成型为 130×110×3mm 的平板。将该平板在温度 23℃、湿度 50% 的恒温室放置 48 小时后，按 JIS K6911 标准进行测定。

(4) 物性评价

将实施例及比较例所得的粒料在 80℃ 干燥 3 小时后，用料筒温度设定为 200℃ 的 5 盎司成型机(东芝机械公司制 IS-100E)，在模具温度 70℃、冷却时间 30 秒的条件下成型得物性评价用试验片。用该试验片进行下述的试验。

拉伸强度、伸长率按 ASTM D638 测定。

弯曲强度、弹性模量按 ASTM D790 测定。

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256，在 23℃ 和 -50℃ 测定。

浇口部分剥离性；判断拉伸试验用哑铃状浇口部分有无剥离。

熔接部分拉伸强度；用两端有浇口的模具将试验片成型，按 ASTM D638 测定拉伸强度。

(5) 可滑动性

将实施例及比较例所得的粒料在 80℃ 干燥 3 小时后，用料筒温度设定为 200℃ 的 1 盎司成型机(东洋机械金属公司制 TI-30G)在模具温

度 70℃、冷却时间 20 秒的条件下成型为厚 3mm 的平板试验片。用往复摩擦损耗试验机(东洋精密公司制 AFT-15MS 型), 将该试验片在荷重 2kg、线速度 30mm/sec、往复距离 20mm 及环境温度 23℃和 80℃的条件下往复 5000 次, 测定摩擦系数和损耗量。作为用于评价该试验片可滑动性的对比材料, 使用 SUS 304 试验片(直径 5mm 的球)和聚甲醛树脂试验片(用旭化成公司制 Tenac-C4520 成型的直径 5mm 的圆筒状, 顶端 R=2.5mm)。

[实施例 1]

将聚甲醛树脂(a-1)95 重量份(含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%、硬脂酸钙 0.10 重量%)、聚酰胺弹性体(b-1)2.5 重量份及酸改性烯烃系树脂(c-3)2.5 重量份用混炼机均匀掺混后, 用温度设定为 200℃、长径比(L/D)为 30 的直径 30mm 的双螺杆挤出机, 在螺杆转数 200rpm、10kg/hr 的条件下进行熔融混炼。挤出的树脂用切条机切成粒料。用该粒料进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 1。

[实施例 2~7]

除使树脂组合物的组成为表 1 所示的组成外, 其他用与实施例 1 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 1。

表 1

			实施例 -1	实施例 -2	实施例 -3	实施例 -4	实施例 -5	实施例 -6	实施例 -7	
组 分	(A) 聚甲醛树脂	(a-1)	95	75	70	65	60	65	65	
	(B) 聚酰胺弹性体	(b-1)	2.5	12.5	15	17.5	20	17.5	17.5	
	(C) 酸改性烯烃系 树脂	(c-1)						17.5		
		(c-2)							17.5	
(c-3)		2.5	12.5	15	17.5	20				
结 果	分散相	形状	I	I	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	
		粒径(μm)	0.1-3	0.1-3	0.1-3	0.1-4	0.1-4	0.1-5	0.1-3	
	热稳定性(分)		45	30	25	25	20	30	25	
	体积电阻率(Ω·cm)		2×10 ¹³	7×10 ¹³	3×10 ¹³	2×10 ¹³	2×10 ¹³	3×10 ¹³	3×10 ¹³	
	浇口部分剥离		无	无	无	无	无	无	无	
	机械性能	拉伸强度(MPa)		54	43	35	30	26	32	31
		拉伸伸长率(%)		80	120	160	190	250	140	160
		弯曲强度(MPa)		78	50	43	35	30	37	36
		弯曲弹性模量(MPa)		2100	1130	870	530	350	640	610
		悬臂梁缺口冲击强度 23℃ (J/m)		100	260	660	950	960	350	910
		-50℃		60	90	140	250	340	80	200
		熔接部分伸长率(%)		30	10	7	5	3	4	5
	对聚甲醛树脂可 滑动性	23℃	摩擦系数(μ)	0.35	0.39	0.42	0.46	0.50	0.45	0.46
		5000 次	磨损量(μm)	61	220	280	340	430	320	340
		80℃	摩擦系数(μ)	0.16	0.16	0.17	0.18	0.20	0.16	0.17
		5000 次	磨损量(μm)	35	110	140	160	190	150	160

[比较例 1]

取 100 重量份(a-1), 除不添加(b-1)和(c-3)外, 其他用与实施例 1 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 2。

[比较例 2-5]

除了不添加(c-3)且变更(b-1)的量外, 其他用与实施例 1 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 2。

[比较例 6-9]

除将(b-1)变为(b-6)的聚氨酯外,其他用与比较例 2~5 同样的方法制造树脂组合物的粒料,进行有关上述各性能的评价,将结果示于表 2。

表 2

			比较例 -1	比较例 -2	比较例 -3	比较例 -4	比较例 -5	比较例 -6	比较例 -7	比较例 -8	比较例 -9
组 成	(A)聚甲醛树脂	(a-1)	100	95	75	65	60	95	75	65	60
	(B)聚酰胺弹性体	(b-1)		5	25	35	40				
		(b-6)						5	25	35	40
	(C)酸改性烯烃系树脂										
特 性	分散相	形状		I - II	I - II	III	III	* I	I	I	I
		粒径(μm)		0.1-3	0.1-5	25	40	0.05-2	0.05-2	0.05-1	0.05-1
	热稳定性(分)		50	40	30	30	25	40	25	25	20
	体积电阻率(Ω·cm)		7×10^{14}	2×10^{13}	4×10^{12}	2×10^{13}	2×10^{13}	6×10^{14}	2×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}
	烧口部分剥离		无	无	无	无	无	无	无	无	无
	机械性能	拉伸强度(MPa)	60	54	41	36	34	53	42	36	29
		拉伸伸长率(%)	50	80	110	110	120	70	100	140	160
		弯曲强度(MPa)	89	78	49	42	38	77	49	35	30
		弯曲弹性模量(MPa)	2600	2100	1100	830	500	2000	1100	490	340
		悬臂梁缺口冲击 23℃	60	90	180	240	270	95	250	920	930
		冲击强度(J/m) -50℃	40	40	40	45	50	40	70	130	21
		熔接部分伸长率(%)	35	21	10	7	5	5	3	1	<1
	对聚甲醛树脂可滑 动性	23℃	摩擦系数(μ)	0.57	0.39	0.45	0.51	0.55	0.58	0.81	0.83
		5000 次	磨损量(μm)	120	190	310	350	400	320	470	510
		80℃	摩擦系数(μ)	0.46	0.19	0.25	0.31	0.34	0.60	0.85	0.95
		5000 次	磨损量(μm)	95	170	240	270	310	480	640	850

[比较例 10]

将聚甲醛树脂(a-1)75 重量份(含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%、硬脂酸钙 0.10 重量%)、酸改性烯烃系树脂(c-1)25 重量份用掺混机均匀掺混后,用温度设定为 200℃、L/D=30 的直径 30mm 双螺杆挤出机,在螺杆转数 200rpm、10kg/hr 条件下进行熔融混炼。用切条机将挤出

的树脂切成粒料。用该粒料进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 3。

[比较例 11]

除将(c-1)改为(c-2)外,其他用与比较例 10 同样的方法制造树脂组合物的粒料,进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 3。

[比较例 12]

除将(c-1)改为(c-3)外,其他用与比较例 10 同样的方法进行熔融混炼。再者,由于挤出时树脂分解发泡,不能进行物性评价。

[比较例 13]

将聚甲醛树脂(a-1)65 重量份(含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%、硬脂酸钙 0.10 重量%)、酸改性烯烃系树脂(c-3)35 重量份用掺混机均匀掺混后,用温度设定为 200℃、L/D=30 的直径 30mm 的双螺杆挤出机,在螺杆转数 200rpm、10kg/hr 的条件下进行熔融混炼。由于挤出时树脂分解发泡,不能评价物性。

[比较例 14]

除将(c-2)改为(c-3)外,其他用与比较例 13 同样的方法进行熔融混炼。由于挤出时树脂分解发泡,不能评价物性。

表 3

			比较例 -10	比较例 -11	比较例 -12	比较例 -13	比较例 -14
组 分 树 脂	(A) 聚甲醛树脂	(a-1)	75	75	75	65	65
	(B) 聚酰胺弹性体						
	(C) 酸改性烯烃系树脂	(c-1)	25				
		(c-2)		25		35	
		(c-3)			25		35
结 果	分散相	形状	I - III	I - III	挤 出 时 分 解 发 泡	—	→
		粒径(μm)	10	10			
	热稳定性(分)		5	3			
	体积电阻率(Ω·cm)		8×10^{14}	7×10^{14}			
	浇口部分剥离		有	有			
	机械性能	拉伸强度(MPa)	40	39			
		拉伸伸长率(%)	45	50			
		弯曲强度(MPa)	45	43			
		弯曲弹性模量(MPa)	1050	1030			
		悬臂梁缺口冲击强度 23℃ (J/m)	85	90			
		80℃	30	35			
		熔接部分伸长率(%)	3	3			
	对聚甲醛树脂可 滑动性	23℃	摩擦系数(μ)	剥离			
		5000 次		磨损大, 不能测定			
		80℃	摩擦系数(μ)	剥离			
		5000 次		磨损大, 不能测定			

[实施例 8]

将聚甲醛树脂(a-2)65 重量份(含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%、硬脂酸钙 0.10 重量%)、聚酰胺弹性体(b-1)17.5 重量份及酸改性烯烃系树脂(c-3)17.5 重量份用掺混机均匀掺混后, 用温度设定为 200℃、L/D=30 的直径 30mm 的双螺杆挤出机, 在螺杆转数 200rpm、10kg/h 的条件下进行熔融混炼。用切条机将挤出的树脂切成粒料。用该粒料

进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 4。

[实施例 9~16]

除使树脂组合物的组成为表 4 所示的组成外, 其他用与实施例 8 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 4。

表 4

			实施例 -8	实施例 -9	实施例 -10	实施例 -11	实施例 -12	实施例 -13	实施例 -14	实施例 -15	实施例 -16
组 成	(A) 聚甲基硅树脂	(a-1)				65	65				
		(a-2)	65								
		(a-3)		65				65	65	65	65
		(a-4)			65						
	(B) 聚酰胺弹性体	(b-1)	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5				
		(b-2)						17.5			
		(b-3)							17.5		
		(b-4)								17.5	
		(b-5)									17.5
	(C) 酸改性环氧树脂	(c-3)	17.5	17.5	17.5			17.5	17.5	17.5	17.5
		(c-4)				17.5					
		(c-5)					17.5				
结 果	分散相	形状	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II
		粒径 (μm)	0.1-4	0.1-3	0.1-4	0.1-4	0.1-4	0.1-3	0.1-4	0.1-4	0.1-3
	热稳定性 (分)		20	35	25	25	25	35	25	25	25
	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		3×10^{12}	3×10^{12}	2×10^{12}	3×10^{12}	3×10^{12}	3×10^{12}	3×10^{12}	3×10^{12}	3×10^{12}
	切口部分离		无	无	无	无	无	无	无	无	无
	机械性能	拉伸强度 (MPa)	32	28	29	32	25	28	32	32	29
		拉伸伸长率 (%)	160	160	190	130	100	160	140	120	150
		弯曲强度 (MPa)	38	34	35	38	38	35	36	38	34
		弯曲弹性模量 (MPa)	640	480	530	650	680	480	660	680	480
		悬臂梁缺口冲击 23℃	860	950	920	790	380	760	740	700	930
		冲击强度 (J/m) -50℃	130	290	280	185	110	190	150	120	210
		焊接部分伸长率 (%)	7	7	9	7	10	7	7	7	7
	对聚甲基硅树脂可滑 动性	23℃ 摩擦系数 (μ)	0.41	0.48	0.46	0.42	0.52	0.41	0.51	0.52	0.41
		5000 次 磨损量 (μm)	250	380	320	270	420	230	400	410	270
		80℃ 摩擦系数 (μ)	0.16	0.20	0.19	0.16	0.22	0.15	0.21	0.20	0.16
		5000 次 磨损量 (μm)	140	190	180	140	210	130	190	190	150

[实施例 17、18]

除了使树脂组合物的组成为表 5 所示的组成外, 其他用与实施例 4

同样的方法制造树脂组合物的粒料，进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 5。

[比较例 15、16]

除了变更(b-1)及(c-3)的量以外，其他用与实施例 17 同样的方法制造树脂组合物的粒料，进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 5。比较例 16 由于挤出时树脂分解发泡，不能评价物性。

表 5

			实施例 -17	实施例 -18	比较例 -15	比较例 -16
组 分	(A) 聚甲醛树脂	(a-1)	65	65	65	65
	(B) 聚酰胺弹性体	(b-1)	10	25	32	3
	(C) 酸改性烯烃系 树脂	(c-3)	25	10	3	32
结 果	分散相	形状	I - II	I - II	III	挤 出 时 分 解 发 泡
		粒径(μm)	0.1~5	0.1~3	20	
	热稳定性(分)		20	30	25	
	体积电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)		9×10^{12}	2×10^{12}	2×10^{12}	
	浇口部分剥离		无	无	无	
	机械性能	拉伸强度(MPa)	34	32	35	
		拉伸伸长率(%)	150	120	110	
		弯曲强度(MPa)	39	39	42	
		弯曲弹性模量(MPa)	700	720	830	
		悬臂梁缺口冲击强度 23℃ (J/m)	360	440	250	
		-50℃	170	130	50	
		熔接部分伸长率(%)	7	10	7	
	对聚甲醛树脂可 滑动性	23℃	摩擦系数(μ)	0.40	0.44	0.50
		5000 次	磨损量(μm)	260	300	330
		80℃	摩擦系数(μ)	0.17	0.22	0.30
		5000 次	磨损量(μm)	150	220	260

[实施例 19]

将聚甲醛树脂(a-1)65 重量份(含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3- β -

丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]0.3重量%、聚酰胺 66 0.05重量%、硬脂酸钙 0.10重量%)、聚酰胺弹性体(b-1)10重量份及酸改性烯烃系树脂(c-7)25重量份,用掺混机均匀掺混后,用温度设定为 200℃的 L/D=30 的直径 30mm 双螺杆挤出机,在螺杆转数 200rpm、10kg/hr 的条件下进行熔融混炼。用切条机将挤出的树脂切成粒料。用该粒料进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 6。

[实施例 20~25]

除了使树脂组合物的组成为表 6 所示的组成外,其他用与实施例 19 同样的方法,制造树脂组合物的粒料,进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 6。

[比较例 17]

除将(c-7)改为(c-6)外,其他用与实施例 19 同样的方法制造树脂组合物的粒料,进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 6。

表 6

			实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	比较例
			-19	-20	-21	-22	-23	-24	-25	-17
组	(A) 聚甲醛树脂	(a-1)	65	65	65	65	65	65	65	65
		(a-2)								
	(B) 聚酰胺弹性体	(b-1)	10	10	10	10	10	10	10	10
	(C) 酸改性烯烃系树脂	(c-1)			25					
		(c-2)				25				
		(c-6)								25
		(c-7)	25							
		(c-8)		25						
		(c-9)					25			
		(c-10)						25		
		(c-11)							25	
成	分散相	形状	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	I - II	III
		粒径 (μm)	0.1-10	0.1-5	0.1-4	0.1-4	0.1-3	0.1-3	0.1-3	30
	热稳定性 (分)		30	30	25	25	15	7	3	30
	体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)		1×10^{13}	9×10^{12}	9×10^{12}	8×10^{12}	7×10^{12}	6×10^{12}	5×10^{12}	1×10^{13}
	浇口部分剥离		无	无	无	无	无	无	无	有
	机械性能	拉伸强度 (MPa)	33	33	35	34	34	33	33	30
		拉伸伸长率 (%)	80	100	120	140	190	160	130	50
		弯曲强度 (MPa)	36	36	38	39	39	39	39	35
		弯曲弹性模量 (MPa)	670	680	680	700	700	700	700	660
		悬臂梁缺口冲击强度 23℃	180	200	250	360	390	370	280	100
		(J/m) -50℃	65	90	120	170	180	170	130	45
		熔接部分伸长率 (%)	5	6	7	7	7	7	7	1
果	对聚甲醛树脂可 滑动性	23℃ 摩擦系数 (μ)	0.41	0.40	0.41	0.40	0.41	0.40	0.39	0.40
		5000 次 磨损量 (μm)	350	300	260	260	230	220	210	550
		80℃ 摩擦系数 (μ)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	0.16	0.16	0.17
		5000 次 磨损量 (μm)	240	180	130	140	120	120	120	300

[实施例 26]

将聚甲醛树脂 (a-5) 96 重量份 (含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯] 0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%、硬脂酸钙 0.10 重量%)、聚酰胺弹性体 (b-1) 2 重量份及酸改性烯烃系

树脂(c-1)2 重量份, 用掺混机均匀掺混后, 用温度设定为 200℃ 的 L/D=30 的直径 30mm 的双螺杆挤出机, 在螺杆转速 200rpm、10kg/hr 的条件下进行熔融混炼。用切条机将挤出的树脂切成粒料。用该粒料进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 7。

[实施例 27]

除了再添加(d-1)成分 1 重量份外, 其他用与实施例 26 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 7。

[实施例 28、29]

除了变更(d-1)成分外, 其他用与实施例 27 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 7。

[比较例 18~21]

除了取 100 重量份(a-5)且不添加(b-1)和(c-1)外, 其他用与实施例 26~29 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 7。

表 7

			实施例 -26	实施例 -27	实施例 -28	实施例 -29	比较例 -18	比较例 -19	比较例 -20	比较例 -21
组 成	(A) 聚甲醛树脂	(a-5)	96	96	96	96	100	100	100	100
	(B) 聚酰胺弹性体	(b-1)	2	2	2	2				
		(b-2)								
	(C) 硫代羧基树脂	(c-1)	2	2	2	2				
	(D) 润滑剂	(d-1)		1				1		
		(d-2)			1				1	
		(d-3)				1.5				1.5
性 能	分散相	形状	I - II	I - II	I - II	I - II				
		粒径 (μm)	0.05 - 2	0.05 - 2	0.05 - 2	0.05 - 2				
	热稳定性 (分)		40	40	40	40	45	35	35	40
	体积电阻率 (Ω·cm)		2×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	5×10^{14}	3×10^{14}	3×10^{14}	4×10^{14}
	烧口部分剥离		无	无	无	无	无	无	无	有
	机械性能	拉伸强度 (MPa)	55	53	53	52	61	59	58	55
		拉伸伸长率 (%)	90	90	90	80	43	48	48	50
		弯曲强度 (MPa)	80	78	78	79	91	85	85	80
		弯曲弹性模量 (MPa)	2500	2400	2400	2350	2800	2650	2650	2600
		悬臂梁缺口冲击强度 23℃ (J/m)	80	75	75	80	65	55	58	59
		熔接部分伸长率 (%)	12	10	9	9	23	9	9	7
	对聚甲醛树脂可 滑动性	23℃ 摩擦系数 (μ)	0.29	0.28	0.28	0.10	0.56	0.52	0.55	0.12
		5000 次 磨损量 (μm)	50	45	45	20	120	65	75	35
		80℃ 摩擦系数 (μ)	0.10	0.10	0.10	0.08	0.52	0.47	0.50	0.30
		5000 次 磨损量 (μm)	18	15	15	10	105	85	90	80
	对不锈钢可滑动 性	23℃ 摩擦系数 (μ)	0.24	0.15	0.16	0.12	0.24	0.15	0.20	0.19
		5000 次 磨损量 (μm)	10	5	7	10	10	10	15	50

[实施例 30]

将聚甲醛树脂 (a-5) 96 重量份 (含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯] 0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%

硬脂酸钙 0.10 重量%)、聚酰胺弹性体 (b-1) 2 重量份、酸改性烯烃系树脂 (c-1) 2 重量份及无机填料 (e-1) 25 重量份, 用掺混机均匀掺混后, 用温度设定为 200℃ 的 L/D=30 的直径 30mm 的双螺杆挤出机, 在螺杆转数 200rpm、8kg/hr 的条件下进行熔融混炼。用切条机将挤出的树脂切成粒料。用该粒料进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 8。

[实施例 31]

除了再添加 (d-1) 成分 1.5 重量份外, 其他用与实施例 30 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 8。

[比较例 22、23]

除了取 100 重量份 (a-5) 且不添加 (b-1) 和 (c-1) 外, 其他用与实施例 30 及 31 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 8。

[实施例 32]

将聚甲醛树脂 (a-5) 95 重量份 (含稳定剂三乙二醇-双-[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯] 0.3 重量%、聚酰胺 66 0.05 重量%)、聚酰胺弹性体 (b-1) 2.5 重量份、酸改性烯烃系树脂 (c-1) 2.5 重量份、导电性炭黑 (e-2) 7 重量份及稳定剂三苯基磷 1 重量份、环氧树脂 (ARALDITECN 1299 旭化成环氧公司制) 2 重量份、双氰胺 0.3 重量份, 用掺混机均匀掺混后, 用温度设定为 200℃ 的 L/D=30、直径 30mm 的双螺杆挤出机, 在螺杆转速 200rpm、10kg/hr 的条件下进行熔融混炼。用切条机将挤出的树脂切成粒料。用该粒料进行有关上述各性能的评价。将结果示于表 8。

[比较例 24]

除取 100 重量份 (a-5) 且不添加 (b-1) 和 (c-1) 外, 其他用与实施例 32 同样的方法制造树脂组合物的粒料, 进行有关上述各性能评价。将结果示于表 8。

表 8

			实施例 -30	实施例 -31	比较例 -22	比较例 -23	实施例 -32	比较例 -24	
组 分	(A) 聚甲醛树脂	(a-5)	96	96	100	100	95	100	
	(B) 聚酰胺弹性体	(b-1)	2	2			2.5		
	(C) 酸改性烯烃系 树脂	(c-1)	2	2			2.5		
	(D) 润滑剂	(d-1)		1.5		1.5			
	(E) 填料	(e-1)	25	25	25	25			
		(e-2)					7	7	
结 果	分散相	形状	1	1			1		
		粒径(μm)	0.05-2	0.05-2			0.05-2		
	热稳定性(分)		25	25	20	20	20	10	
	体积电阻率(Ω·cm)		7×10 ¹³	5×10 ¹³	2×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	5×10 ¹³	5×10 ¹³	
	浇口部分剥离		无	无	无	无	无	无	
	机械性能	拉伸强度(MPa)		50	48	54	50	44	47
		拉伸伸长率(%)		12	12	5	5	20	15
		弯曲强度(MPa)		87	86	90	88	76	83
		弯曲弹性模量(MPa)		3400	3300	3700	3500	2230	2620
		悬臂梁缺口冲击强度23℃ (J/m)		44	42	33	34	55	36
		熔接部分伸长率(%)		3	3	<1	<1	13	10
	对聚甲醛树脂可 滑动性	23℃	摩擦系数(μ)	0.27	0.25	0.71	0.70	0.27	0.59
		5000次	磨损量(μm)	43	35	340	310	65	270
	对不锈钢可滑动 性	23℃	摩擦系数(μ)	0.20	0.15	0.68	0.17	0.22	0.55
		5000次	磨损量(μm)	25	6	230	12	35	150